

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-235018

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

C09D 4/02

B32B 27/30

C09D 5/00

C09D175/16

(21)Application number : 2001-033023

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.2001

(72)Inventor : MATSUO YUICHIRO
KANO HIROKAZU
KIYOYANAGI NORIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR HARD COAT AGENT, AND FILM HAVING ITS CURED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition capable of being cured by radioactive rays, having good adhesion to a plastic, usable for a thick film coating because of little curling properties, hardly causing crack and suitable for hard coat, and further to prepare a film having the cured film thereof.

SOLUTION: The photosensitive resin composition for a hard coat agent is characterized in that the composition contains (A) a (meth)acrylic ester mixture of a reaction product of (meth)acrylic acid with (I) a mixture of (a) dipentaerythritol, (b) tripentaerythritol, (c) tetrapentaerythritol and a pentaerythritol as an optional component, and (B) a photopolymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235018

(P2002-235018A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
175/16		175/16	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-33023(P2001-33023)

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 松尾 雄一郎

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72) 発明者 狩野 浩和

埼玉県与野市上落合6-7-19-202

(72) 発明者 清柳 典子

東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコート剤用感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するフィルム

(57) 【要約】

【課題】放射線によって硬化し、プラスチックとの密着性が良好で、低カールで厚膜塗工が可能で、クラックが発生しないハードコート用に適した感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するフィルムを提供する。

【解決手段】ジペンタエリスリトール(a)とトリペンタエリスリトール(b)とテトラペンタエリスリトール(c)及び任意成分としてペンタエリスリトール(d)の混合物(I)と(メタ)アクリル酸の反応物である(メタ)アクリル酸エステル混合物(A)と光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするハードコート剤用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジペンタエリスリトール（a）とトリペンタエリスリトール（b）とテトラペンタエリスリトール（c）及び任意成分としてペンタエリスリトール（d）の混合物（I）と（メタ）アクリル酸の反応物である（メタ）アクリル酸エステル混合物（A）と光重合開始剤（B）を含有するハードコート剤用感光性樹脂組成物。

【請求項2】分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物（a）とポリイソシアネート化合物（b）とを反応させて得られるエチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー（C）を含有することを特徴とする請求項1記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物。

【請求項3】一次粒径が1～200ナノメートルのコロイダルシリカゾル（D）を含有することを特徴とする請求項1ないし2記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物。

【請求項4】希釈剤（E）を含有することを特徴とする請求項1ないし3記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物。

【請求項5】請求項1ないし4記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物をフィルム上に塗工・硬化させたハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハードコート剤用感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するフィルムに関する。更に詳しくは、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなどのプラスチックの耐擦傷性、鉛筆硬度を向上させるハードコート剤用感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、プラスチックは自動車業界、家電業界、電気電子業界を初めとして種々の産業界で大量に使われている。このようにプラスチックが大量に使われている理由は、その加工性、透明性に加えて軽量、安価、光学特性などの理由による。しかしながら、ガラスなどに比べて柔らかく、表面に傷が付くなどの欠点を有している。これらの欠点を改良するために、表面にハードコート剤をコーティングする事が一般的な手段として行われている。このハードコート剤には、シリコン系塗料、アクリル系塗料、メラミン系塗料などの熱硬化型のハードコート剤が用いられている。この中でも特に、シリコン系ハードコート剤はハードネスが高く、品質が優れているため多用されてきた。メガネ、レンズなど高付加価値の製品には殆どこの系統のコート剤が使用されている。しかしながら、硬化時間が長く、硬化であり、連続的に加工するフィルムのハードコートには適し

ているとは言えない。

【0003】近年、感光性のアクリル系ハードコート剤が開発され、利用されるようになった。感光性ハードコート剤は、紫外線などの放射線を照射することによって、直ちに硬化して硬い皮膜を形成するために、加工処理スピードが速く、またハードネス、耐擦傷性などに優れた性能を持ち、トータルコスト的に安価になるので、今やハードコート分野の主流になっている。特に、ポリエステルなどのフィルムの連続加工には適している。プラスチックのフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアクリレートフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、塩化ビニルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどがあるが、ポリエステルフィルムは種々の優れた特徴から最も広く使用されているフィルムの一つである。このポリエステルフィルムは、ガラスの飛散防止フィルム、あるいは自動車の遮光フィルム、ホワイトボード用表面フィルム、システムキッチン表面防汚フィルム、電子材料的には、タッチパネル、液晶ディスプレイ、CRTフラットテレビなどの機能性フィルムとして広く用いられている。これらはいずれもその表面に傷が付かないためにハードコートを塗工している。

【0004】更に近年、ハードコート剤をコーティングしたフィルムを設けたCRT、LCDなどの表示体では、反射により表示体画面が見難くなり、目が疲れやすいと言う問題が生ずるため、用途によっては、表面反射防止能のあるハードコート処理が必要である。表面反射防止の方法としては、感光性樹脂中に無機フィラーや有機系微粒子のフィラーを分散させたものをフィルム上にコーティングし、表面に凹凸をつけて反射を防止する方法（AG処理）、フィルム上に高屈折率層、低屈折率層の順に多層構造を設け、屈折率の差で映り込み、反射を防止する方法（AR処理）、又は上記2つの方法を合わせたAG/AR処理の方法などがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】機能性を付与したハードコートが求められる一方で、ハードコート本来の目的である硬さを更に向上させる検討は現在でも数多く行われている。しかしながら、ベースフィルムの厚さが限定される中で、より硬いハードコート剤を開発するために様々な検討がなされているが、架橋度アップによるカーブ発生、それに伴うクラックの発生と言った問題が生じているのが実状である。本発明は、上記欠点を改善し、低カーブで厚膜塗工が可能であり、クラックが発生せず、PET上で鉛筆硬度4Hを上回る感光性樹脂組成物のハードコート剤及びその硬化皮膜を有するフィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規アクリレートモ

ノマーを有する感光性樹脂組成物が前期課題を解決することを見だし、本発明を完成させた。

【0007】即ち、本発明は、(1)ジペンタエリスリトール(a)とトリペンタエリスリトール(b)とテトラペンタエリスリトール(c)及び任意成分としてペンタエリスリトール(d)の混合物(1)と(メタ)アクリル酸の反応物である(メタ)アクリル酸エステル混合物(A)と光重合開始剤(B)を含有するハードコート剤用感光性樹脂組成物、(2)分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)とを反応させて得られるエチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー(C)を含有することを特徴とする(1)記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物、(3)一次粒径が1~200ナノメートルのコロイダルシリカゾル(D)を含有することを特徴とする(1)ないし(2)記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物、(4)希釈剤(E)を含有することを特徴とする(1)ないし(3)記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物、(5)(1)ないし(4)記載のハードコート剤用感光性樹脂組成物をフィルム上に塗工・硬化させたハードコートフィルム、に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、(メタ)アクリル酸エステル混合物(A)を使用する。使用する(メタ)アクリル酸エステル混合物(A)は、ジペンタエリスリトール(a)とトリペンタエリスリトール(b)とテトラペンタエリスリトール(c)及び任意成分としてペンタエリスリトール(d)の混合物(1)と(メタ)アクリル酸を反応させることで得ることができる。混合物(1)は市場より容易に入手することができる。例えば、広栄化学工業(株)製Tri-PE(ガスクロマトグラフィーによる成分分析結果、ジペンタエリスリトール5.39%、トリペンタエリスリトール67.26%、テトラペンタエリスリトール17.6%、ペンタエリスリトール1.12%)である。本発明で使用する混合物(1)中のペンタエリスリトールは少なければ少ないほど好ましいが、0~0.5%の範囲であれば好ましく使用することができる。

【0009】(メタ)アクリル酸エステル混合物(1)の水酸基1当量に対して、(メタ)アクリル酸のカルボン酸0.9~5.0モル、更に好ましくは1~1.5モル反応させる。反応温度は、80~180℃、更には90℃~150℃が好ましい。反応時間は、(メタ)アクリル酸エステル混合物(1)と(メタ)アクリル酸との脱水反応により生成する水の量により反応終了するが、5~8時間が好ましい。生成水の量は、(メタ)アクリル酸エステル混合物(1)と(メタ)アクリル酸の仕込量から容易に計算できる。また、反応終了後、アルカリ水溶液を用いて過剰(メタ)アクリル酸を中和洗浄して

も良い。使用するアルカリ水溶液の濃度は、5~40%更には10~30%が好ましい。

【0010】上記反応において、反応を促進させるために脱水触媒を用いても良い。脱水触媒としては、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸等の酸性化合物等が挙げられる。使用量は、(メタ)アクリル酸に対して0.5~15重量%、更には1~10重量%が好ましい。

【0011】反応中、(メタ)アクリロイル基の重合を防止するために、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えばメトキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は、(メタ)アクリル酸に対して好ましくは、0.01~3重量%、更には0.05~1.5重量%が好ましい。

【0012】また、上記反応において希釈剤を使用しても良い。希釈剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の有機溶剤類が挙げられる。希釈剤は、単独又は2種以上混合して使用しても良い。使用量は、反応原料混合物に対して、0~80重量%、更には5~50重量%が好ましい。

【0013】本発明では、光重合開始剤(B)を使用する。光重合開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。

【0014】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメ

チルアミノ安息香酸エチルエステル、N、N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0015】本発明において、分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)とを反応させて得られるエチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー(C)を使用することができる。

【0016】分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物(a)としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0017】上記エポキシ(メタ)アクリレートに使用する1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジジアミノフェニルメタン等のグリシジリアミン類；トリグリシジイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂類；エピコートシリーズ(エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ(株)製)などが挙げられる。

【0018】エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ

桂皮酸、桂皮酸、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との等モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との等モル反応物である半エステル類等があげられる。

【0019】前記エポキシ樹脂と前記エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸化合物との反応は、エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して、エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸の総量のカルボキシ基の0.3～1.2当量反応させるのが好ましく、更には0.9～1.05当量が好ましい。また、反応時又は反応終了後に後記希釈剤(E)の1種又は2種以上を使用することができる。

【0020】更に、反応を促進させるために触媒を使用することができる。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチルビン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.1～10重量%、更には0.3～5重量%が好ましい。

【0021】反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えばメトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、更には0.05～0.5重量%が好ましい。反応温度は、60～150℃、更には80～120℃が好ましい。また、反応時間は5～60時間が好ましい。

【0022】上記の分子中に2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を有する化合物(a)の中で、好ましいのは、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである。これらの化合物(a)は単独、又は2種以上を混合し使用しても良い。

【0023】ポリイソシアネート化合物(b)としては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの鎖状飽和炭化水素イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどの環状飽和炭化水素イソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネー

ト、1, 3-キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネート、6-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネートを挙げることができる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0024】エチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー(C)は、前期の分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物(a)と前期ポリイソシアネート化合物(b)とを反応させて得ることができる。分子中に少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基と活性水素を含有する化合物(a)の活性水素基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物(b)をイソシアネート基当量として通常0.1~50の範囲であり、このましくは、0.1~10の範囲で反応させる。反応温度は、通常室温~150℃、好ましくは、50~100℃の範囲である。反応は、イソシアネート量の減少で確認する。

【0025】反応時間の短縮を目的として触媒を添加しても良い。触媒としては、塩基性触媒及び酸性触媒のいずれかが用いられる。塩基性触媒としては、例えば、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アンモニアなどのアミン類、トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類などが挙げられる。酸性触媒としては、例えば、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリブトキシアルミニウム、トリチタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどの金属アルコキシド類、塩化アルミニウムなどのルイス酸類、2-エチルヘキサンスズ、オクチルスズトリラウレート、ジブチルスズジラウレート、オクチルスズジアセテートなどのスズ化合物が挙げられる。これらの中で好ましくは、酸性触媒であり、より好ましくはスズ化合物である。添加量は、ポリイソシアネート化合物100重量部に対して0.1~1重量部である。

【0026】本発明において、一次粒径が1~200ナノメートルのコロイダルシリカ(D)を使用することができる。コロイダルシリカ(D)としては、例えば、溶媒にコロイダルシリカを分散させたコロイド溶液、又は分散溶媒を含有しない微粉末のコロイダルシリカがある。溶媒にコロイダルシリカを分散させたコロイド溶液の分散媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコール類及びその誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチ

ル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類及びその他一般有機溶剤類が使用できる。分散媒の量は、通常コロイダルシリカ100重量部に対し100~900重量部である。

【0027】これらのコロイダルシリカは、周知の方法で製造され市販されているものを使用できる。粒径は、1~200ナノメートルのものを使用することが必要であり、好ましくは、5~100ナノメートル、更に好ましくは10~80ナノメートルである。また、コロイダルシリカは、本発明においてはpH=2~6のものを使用することが好ましい。

【0028】本発明では希釈剤(E)を使用することができる。希釈剤(E)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセノポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAY ARAD HX-220、HX-620、等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル、等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、等の反応性希釈剤(E-1)、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラ

クトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘブタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサンの炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類（E-2）等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

【0029】また、本発明において、必要によりレベリング剤、消泡剤、更には紫外線吸収剤、光安定剤、無機、有機各種フィラー、ポリマーなどを添加し機能性を付与することも可能である。

【0030】本発明で使用するハードコート剤用感光性樹脂組成物は、上記（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、（E）成分及びその他の成分を任意の順序で混合することにより得ることができる。また、その使用量は、固形分換算で、通常、（A）成分30～99重量%、（B）成分1～10重量%、（C）成分0～60重量%、（D）成分0～60重量%、（E-1）成分0～20重量%である。（E-2）成分に関しては、（A）+（B）+（C）+（D）+（E-1）が100重量部に対して、0～300重量部が好ましい。本発明で使用する感光性樹脂組成物は経時的に安定である。

【0031】本発明のフィルムは、上記の感光性樹脂組成物をフィルム基材（ベースフィルム）上に該感光性樹脂組成物の乾燥後の重量が2～50 g/m²、好ましくは5～30 g/m²（膜厚にすると2～50 μ m、好ましくは5～30 μ m）になるように塗布し、乾燥後放射線を照射して硬化被膜を形成させることにより得ることができるフィルム基材としては、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。フィルムはシー

ト上のものであっても良い。

【0032】上記の感光性樹脂組成物の塗布方法としては、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などが挙げられる。この際、使用するフィルムは柄や易接着層を設けたものでも良い。

【0033】照射する放射線としては、例えば紫外線、電子線などが挙げられる。紫外線により硬化させる場合、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整される。高圧水銀灯を使用する場合、80～120 W/cmの光量を有するランプ1灯に対して搬送速度5～60 m/分で硬化させるのが好ましい。一方、電子線により硬化させる場合、100～500 eVのエネルギーを有する電子線加速装置を使用するのが好ましい。

【0034】

【実施例】次に、本発明の実施形態の例を以下に記す。

なお、以下の記述において、「部」は、「重量部」を示す。

合成例1（（メタ）アクリル酸エステル混合物（A）の合成）

攪拌装置、冷却管、温度計及び生成水除去用のガラス管のついた丸底フラスコに、ジベンタエリスリトール5.39%、トリベンタエリスリトール67.26%、テトラベンタエリスリトール17.60%及びペンタエリスリトール1.12%である混合物（広栄化学工業（株）製、Tri-PE、水酸基34.12%）300 g、アクリル酸477 g、硫酸25 g、ハイドロキノン25 g、トルエン300 gを仕込み、120℃で7時間加熱還流し反応させた。生成水は108 g得られた。次いで、冷却しトルエンを1500 gを追加し、20% NaOH水溶液で中和洗浄した。分液後、水層を除去し、更に15% NaCl水溶液300 mlで3回洗浄し、次いでp-メトキシフェノール0.25 gをトルエン層に仕込み、トルエンを減圧留去する事により、アクリル酸エステル混合物（A）532 gを得た。得られた生成物は、粘度18000 mPa·s（25℃）、比重1.200（25℃）であった。

【0035】合成例2（エチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー（C）の合成）

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ペンタエリスリトールトリアクリレート（KAYARAD PET-30；日本化薬（株）製）1020部、ジブチルスズジラウレート0.6部、メトキノン0.6部を入れ、80℃に加熱・攪拌した。その後、イソホロンジイソシアネート（IPDI）177.8部を1時間かけて滴下し、更に、2時間攪拌しウレタンオリゴマー（C）を得た。イソシアネート価は、0.3以下であった。

【0036】実施例及び比較例

表1に示す材料を配合したハードコート剤用感光性樹脂組成物をバーコーター（No. 20）を用いて易接着処理ポリエステルフィルム（東洋紡製：A-4300、膜厚188 μ m）に塗布し、80℃の乾燥炉中に1分間放*

*置後、空気雰囲気下で120W/cmの高圧水銀灯10cmの距離から5m/分のコンベアースピードで紫外線を照射し、硬化皮膜（10～15 μ m）を有するフィルムを得た。

【0037】

表1 配合量（重量部）

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
合成例1	43	21.5	25.7	12.9		
合成例2		21.5		12.8		
DPHA*1					50	28.6
HDDA*2	7	7	2.9	2.9		
MEK-ST*3			71.4	71.4		71.4
Irg. 184*4	2.3	2.3	1.3	1.3	2.3	1.3
ルシリンTPO*5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2
MEK	50	50			50	

【0038】注

*1：DPHA：日本化薬（株）製、KAYARAD DPHA（ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート）

*2：HDDA：化薬サートマー（株）製、KS-HDDA（ヘキサンジオールジアクリレート）

*3：MEK-ST：日産化学工業（株）製、オルガノシリカゾルMEK-ST（固形分30%）

*4：Irg. 184：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン）

*5：ルシリンTPO：BASFジャパン（株）製（2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド）

【0039】（鉛筆硬度）JIS K 5400に従い、鉛筆引っかかり試験機を用いて、上記組成の塗工フィルムの鉛筆硬度を測定した。詳しくは、測定する硬化皮膜（15 μ m）を有するPETフィルム上に、鉛筆を45度の角度で、上から1kgの荷重を掛け5mm程度引っかかり、傷の付き具合を確認した。5回測定を行った。

評価 5/5：5回中5回とも傷なし

0/5：5回中全て傷発生

【0040】（耐擦傷性試験）スチールウール#000

0上に200g/cm²の荷重を掛けて10往復させ、※40

※傷の状況を目視で判定した。

評価 ○：傷なし

×：傷発生

20 【0041】（密着性）JIS K 5400に従い、フィルムの表面に1mm間隔で縦、横11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を作る。セロハンテープをその表面に密着させた後、一気に剥がした時に剥離せず残存したマス目の個数を表示した。

【0042】（硬化収縮によるカール測定）測定する硬化皮膜（10～15 μ m）を有するPETフィルムを5cm×5cmにカットし、80℃の乾燥炉中に1時間放置した後、室温まで戻した。水平な台上で、浮き上がった4辺それぞれの高さを測定し、平均値を測定値（単位：mm）とした。この時、基材自身のカールは0mmであった。

【0043】（外観）表面のクラック、白化、くもり等の状態を目視にて判定した。

評価 ○：良好

△：微少クラックの発生

×：著しいクラックの発生

【0044】上記評価結果を表2に示した。

表2 評価結果

	鉛筆硬度4H	擦傷性	密着性	カール	外観
実施例1	5/5	○	100	7	○
実施例2	5/5	○	100	6	○
実施例3	5/5	○	100	6	○
実施例4	5/5	○	100	5	○
比較例1	5/5	○	100	10	×
比較例2	5/5	○	100	8	△

【0045】

【発明の効果】本発明のハードコート剤用感光性樹脂組

成物及びその硬化皮膜を有するフィルムは、鉛筆硬度、カール、基材への密着性が良好であり、特にプラスチック

ク光学部品、タッチパネル、フラットディスプレイ、フ *る。
ィルム液晶素子など高硬度を必要とする分野に好適であ*

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA20B AK01A AK25A AK25B
AK25J AK41A AK45A AK51B
AK51J AL01B AL05B BA02
CA30B DE01B EJ54 GB33
GB41 JB14 JK12B JK14
JL04 JL11 JM01B JN17B
4J038 DG202 DG222 FA151 FA152
HA446 KA03 KA06 NA11
PA17 PB03 PC08